

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

平4-500947

⑬ 公表 平成4年(1992)2月20日

⑭ Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	審査請求 未請求	予備審査請求 未請求	部門(区分) 3(1)
C 01 F 7/30		9040-4G			
		9040-4G			
C 04 B 35/10	A Z	8924-4G			

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 小さな α -アルミナ粒子及び板状子

⑯ 特 願 平1-506116

⑰ 翻訳文提出日 平3(1991)2月19日

⑱ 出 願 平1(1989)6月19日

⑲ 国際出願 PCT/US89/02659

⑳ 国際公開番号 WO90/15777

㉑ 国際公開日 平2(1990)12月27日

㉒ 発 明 者	サセツク, スチーブン, ダブリ	アメリカ合衆国60046	イリノイ州レイク ビラ, イーストムーア
	ユ.	36568	
㉓ 発 明 者	マーハンカ, ジョン, イー.	アメリカ合衆国72015	アーカンサス州ベントン, ドッグウッド
		ドライブ 122	
㉔ 発 明 者	ビアーソン, アラン	アメリカ合衆国15668	ペンシルバニア州マレーズビル, ダンディ
		ドライブ 4117	
㉕ 出 願 人	アルミナム カンパニー オブ	アメリカ合衆国15219	ペンシルバニア州, ビッツバーグ, メロン
	アメリカ	スクウェア, アルコア	ビルディング 1501
㉖ 代 理 人	弁理士 浅 村 皓 外3名		
㉗ 指 定 国	A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), H U, I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許), U S		

請 求 の 範 囲

1. α -アルミナの粒子を製造する経済的方法において、

(a) 約50〜400g/lの苛性ソーダ、及び苛性ソーダ1g当たり約0.50〜0.80gの Al_2O_3 を含むアルミン酸塩水溶液を与え、

(b) 前記アルミン酸塩水溶液を、アルミナ水和物種子材料及び α -アルミナ促進剤粒子で処理し、それによって前記アルミン酸塩水溶液から α -アルミナ促進剤を含むアルミナ水和物粒子を析出させ、

(c) 前記アルミン酸塩水溶液から析出アルミナ水和物粒子を分離し、

(d) 前記アルミナ水和物粒子を乾燥し、そして

(e) 前記アルミナ水和物粒子を焼して主に α -アルミナからなる粒子を生成させる、

諸工程からなる α -アルミナ粒子製造方法、

2. 工程(e)が、塩素、フッ化物、塩化物、或は酸素含有酸化剤の存在下でアルミナ水和物粒子を焼することを更に含む請求項1に記載の方法、

3. 酸化剤が、フッ化アルミニウム、フッ化アンモニウム、塩化アルミニウム、塩化アンモニウム、塩素、塩酸、酸化硼素(boric oxide)、硼酸、及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項2に記載の方法、

4. 酸化剤が、フッ化アルミニウムからなる請求項2に記載の方法、

5. 酸化剤が、アルミナ水和物粒子の約0.15〜2重量%である請求項2に記載の方法、

6. (f)主に α -アルミナ粒子を約1.5 μ より小さな平均粒径へ粉砕する、

ことを更に含む請求項1に記載の方法、

7. α -アルミナ促進剤が、析出アルミナ水和物粒子の Al_2O_3 含有量の約0.01〜10重量%である請求項1に記載の方法、

8. アルミナ水和物種子材料及びアルミナ三水和物粒子からなる請求項1に記載の方法、

9. 工程(a)のアルミン酸塩水溶液が約20〜100℃の温度を有し、工程(b)で析出したアルミナ水和物粒子がアルミナ三水和物からなる請求項1に記載の方法、

10. 工程(b)がアルミン酸塩水溶液を冷却することを更に含む請求項9に記載の方法、

11. α -アルミナ促進剤が、約1 μ より小さな平均粒径を有する粒子からなる請求項1に記載の方法、

12. 板状の形をした α -アルミナ粒子を製造する方法において、

(a) 約50〜400g/lの苛性ソーダ、及び苛性ソーダ1g当たり約0.50〜0.80gの Al_2O_3 を含むアルミン酸塩水溶液を与え、

(b) 前記アルミン酸塩水溶液を、約1 μ より小さな平均粒径を有する α -アルミナ促進剤粒子及びアルミナ水和物種子材料で約40〜100℃の温度で処理し、それに

よって前記アルミン酸塩水溶液から α -アルミナ促進剤を含有するアルミナ水和物粒子を析出させ、

(c) 前記アルミン酸塩水溶液から析出アルミナ水和物粒子を分離し、

(d) 前記アルミナ水和物粒子を乾燥し、そして

(e) 前記アルミナ水和物粒子を、酸化硼素、硼酸、フッ化アルミニウム、塩化アルミニウム、フッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、塩素、塩酸、及びそれらの混合物からなる群から選択された酸化剤の存在下で焼し、それによって板状の形をした α -アルミナ粒子を生じさせる、

該工程からなる α -アルミナ粒子製造方法、

13. 酸化剤が、フッ化アルミニウムからなる請求項12に記載の方法、

14. 酸化剤が、アルミナ水和物粒子の約0.15~2重量%である請求項12に記載の方法、

15. α -アルミナ促進剤が、析出アルミナ水和物粒子の Al_2O_3 含有量の約0.01~10重量%である請求項12に記載の方法、

16. 約 1.5μ より小さな平均粒径を有する、請求項12に記載の方法により製造された α -アルミナ粒子、

17. 板状の形及び約 1.5μ より小さな平均粒径を有する α -アルミナ粒子、

18. 約 1μ より小さな平均粒径を有する、請求項17に記載の方法による α -アルミナ粒子、

明 細 書

小さな α -アルミナ粒子及び板状子

技術分野

本発明は、小さな粒径の α -アルミナ粒子及び板状子、及びそれらの製造方法に関する。ここで用いられている用語「板状子」(platelet)とは、板状又は平板形の粒子を指す。 α -アルミナ粒子及び板状子は、セラミック及び研磨材料として有用である。

背景技術

約 1.5μ より小さな平均粒径を有する α -アルミナ粒子は従来知られている。 α -アルミナ粒子を約 2μ より大きな粒子の大きさで板状又は平板形のものとして作ることができることも知られている。しかし、板状の形をもち、約 1.5μ より小さな粒径をもつ α -アルミナ粒子は未だ知られていない。板状子に関してここで用いられている用語「粒径」とは、最大幅の大きさを指す。

本発明の主たる目的は、約 1.5μ より小さな平均粒径を有する板状形の α -アルミナ粒子を生じることである。

本発明の関連する目的は、上記型の α -アルミナ粒子を製造する経済的な方法で、中間段階でベーマイトゲルの形成を経こさない方法を生じることである。

本発明の付加的な目的及び利点は、以下の記載及び請求の範囲から当業者には明らかになるであろう。

本発明の要約

本発明の方法の主たる出発材料は、バイヤー法から得

19. 第7図に示したのと実質的に同じ請求項17に記載の α -アルミナ粒子、

20. 約2~5の縦横比を有する請求項17に記載の方法による α -アルミナ粒子、

られた溶液の如きアルミン酸塩水溶液である。そのアルミン酸塩溶液は、約50~400g/lの苛性ソーダ(Na_2CO_3 として表して)及び苛性ソーダ(Na_2CO_3 として表して)1g当たり約0.50~0.80gの Al_2O_3 を含有する。ここで用いられる用語「苛性ソーダ」とは、水酸化ナトリウムを指す。アルミン酸塩溶液は、約140~240g/lの苛性ソーダ含有量(Na_2CO_3 として表して)を有するのが好ましい。溶液は苛性ソーダ(Na_2CO_3 として表して)1g当たり約0.60~0.70gの Al_2O_3 も含有するのが好ましい。溶液の初期温度は約20~100℃である。

アルミン酸塩溶液をアルミナ水和物種子材料及び α -アルミナ促進剤粒子で処理し、それによって促進剤を含有するアルミナ水和物粒子を析出させる。溶液は種子材料及び促進剤が添加される間冷却されるのも好ましい。促進剤は析出物中 Al_2O_3 含有量の約0.01~10重量%であるのが好ましく、一層好ましくは約0.01~5重量%、最も好ましくは約0.01~1重量%である。促進剤粒子の平均粒径は一般に約 1μ より小さい。

種子材料はアルミナ三水和物の粒子からなるのが好ましい。アルミナ三水和物種子材料は、ジブサイト、ペイアライト、又はそれらの混合物でもよい。一層好ましくは種子材料は主にジブサイトからなる。

促進剤を含む析出したアルミナ水和物粒子は、アルミン酸塩溶液から分離し、乾燥し、約900~1500℃の上昇させた温度で焼し、主に α -アルミナからなる粒子を

特表平4-500947 (3)

生成させる。生成した α -アルミナ粒子は、約1 μ より小さな平均結晶粒径を有するのが好ましい。もし α -アルミナ粒子が重畳していたならば、それらを粉砕により細かくして約1 μ より小さな平均粒径を与えるようにしてもよい。

ここで用いられる用語「アルミナ水和物」とは、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (式中、 x は1〜3の範囲にある)を指し、水和物は、か焼により決定してアルミナ水和物の15〜34.6重量%の範囲にある。用語「アルミナ三水和物」とは、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{Al}(\text{OH})_3$ を指し、それは水酸化アルミニウムとも呼ばれている。用語「ジブサイト」及び「ペイアライト」とは、アルミナ三水和物の異なる結晶形態を指す。

特許請求された方法によって製造された α -アルミナ粒子は、焼結セラミック生成物を作るのに有用である。 α -アルミナ粒子を生形状物へプレスし、次にその生の形状物を約1250〜1500℃の上昇させた温度で焼結する。約1400℃の焼結温度が好ましい。焼結したセラミック成形体は、大きな嵩密度及び比較的小な粒径を特徴とする。

本発明の特に好ましい方法として、促進剤を含む乾燥したアルミナ水和物粒子を酸化剤と一緒に焼し、約1.5 μ より小さく、好ましくは約1 μ より小さな平均最大粒径を有する板状粒子又は板状子を製造する。幾つかの好ましい酸化剤はフッ化物、塩化物、塩素、及び或る種

素化合物である。二つの好ましいフッ化物は、フッ化アルミニウムとフッ化アンモニウムである。三つの好ましい塩化物は、塩化アルミニウム、塩化アンモニウム及び塩酸である。或る適当な酸素化合物は、硼酸、酸化硼素(boric oxide)、硼酸ナトリウム、及びフルオロ硼酸ナトリウムである。フッ化アルミニウムが特に好ましい。なぜなら、それは効果的で、生成物に別の不純物を加えることはないからである。

か焼温度は一般に約900〜1500℃、好ましくは約1200〜1400℃である。適当な生成物は1300℃のか焼温度で得られている。酸化剤は一般にアルミナ水和物の約0.15〜2重量%、好ましくは約0.15〜1重量%に等しい量でアルミナ水和物へ添加される。特に好ましい態様として、約0.25重量%のフッ化アルミニウムが用いられる。

図面の簡単な説明

第1図及び第3図から第5図は、従来技術及び本発明に従って製造された α -アルミナ粒子の粒径分布を示すグラフである。

第2図は、本発明の実施で用いられた α -アルミナ促進剤粒子の粒径分布を示すグラフである。

第6図は、特に好ましい方法の工程図である。

第7図は、本発明に従って製造された α -アルミナ粒子の電子顕微鏡写真である。

第8図は、酸化剤を用いずにアルミナ水和物粒子をか焼することにより製造された α -アルミナ粒子の電子顕

微鏡写真である。

好ましい態様についての詳細な記述

本発明に従い、 α -アルミナ促進剤粒子をバイヤー法アルミン酸ナトリウム溶液へアルミナ水和物種子材料と共に添加し、それによって促進剤を含むアルミナ水和物粒子を析出させる。方法全体の工程図は第6図に示されている。次の例は析出工程でそのような促進剤粒子を添加することの幾つかの利点を例示している。

例1 (比較例)

この例は α -アルミナ促進剤粒子を添加せずに析出させたアルミナ水和物試料のか焼及び粉砕挙動を示す。析出は、約95g/lの Al_2O_3 及び150g/lの苛性ソーダ(炭酸ナトリウム相当量として表して)を含むアルミン酸ナトリウム溶液へ平均粒径約1 μ のジブサイト種子材料を2g/l添加することにより行なった。好ましいジブサイト種子材料は、アメリカのアルミニウム社(Aluminum Co.)から商標名ハイドラル(HYDRAL)710として販売されている。

懸濁物を攪拌し、85℃で4時間維持し、次に65℃で20時間、最後に45℃で24時間維持した。これらの時間/温度条件は、低いナトリウム含有量を有する商品級ジブサイトの商業的製造に類似させて選択されたものである。析出した粒子を濾過により取り出し、次に洗浄し、乾燥した。約100g/lのジブサイトが回収された。生成物は、0.04重量%の Na_2O 含有量を有する小さな(平均直径

1〜2 μ)のジブサイト結晶の凝集物(メジアン直径4 μ)からなっていた。

ジブサイト材料を1200℃で2時間加熱することによりか焼し、16時間ボールミルに掛けた。粉砕生成物の粒径分布(微粒子沈降計(Micromeritics Sedigraph)により測定)は、第1図に示されている。メジアン粒径は約0.6 μ であり、粒子の約90%が1 μ より小さいことが分かる。

例2

この例はジブサイトの析出中、微細な粒径の α -アルミナ促進剤を添加する効果を示す。

ジブサイト粒子のバッチを、析出種子材料として0.25 μ の平均粒径を有するジブサイトを1g/l用いて析出させた。アルミン酸ナトリウム液体組成は、例1の場合と本質的に同じであったが、析出は90℃の温度で始まり、懸濁物を自然に冷却させた。析出工程の時間/温度過程は次の通りであった：

種子添加後の時間(時)	温度(℃)
0	90
4	85
45	60
125	48
144	41

析出中、第2図に示された粒径分布を有する α -アルミナ促進剤粒子0.6g/lをスラリーへ段階的に添加した。

α -アルミナの添加は、析出の開始時に0.3g/l、4時間後に0.15g/l、24時間後に0.15g/lであった。この処理過程は、析出するアルミナ粒子の中に均一な促進剤粒子を分布させる試みとして選択された。ジブサイト収率及びNa₂O含有量は例1の生成物と同様であった。ジブサイト生成物は、約2~5 μ の結晶粒子粒径を有する35 μ の凝集物からなっていた。

この材料を1200℃で2時間焼し、次に例1の手順により粉砕したが、4時間だけ粉砕した。粉砕生成物の粒径分布は第1図に示されている。例2の粉砕生成物は、粉砕時間が短かったにも拘わらず、例1のものより速かに細かった。例2の生成物の約95%が、粒径が1 μ より小さかった。

第2図は例2で製造された α -アルミナの粒径分布と促進剤粒子の粒径分布との比較を示している。驚いたことに、例2の生成物は、約0.25 μ より小さい粒径範囲の粒子の割合が、促進剤粒子よりも大きくなっている。

例3

この例は促進剤粒子の量の変化がジブサイト析出に及ぼす影響を示す。この例の試験では、全て析出は例1に記載したのと同じ時間/温度条件で、ほぼ同じ組成を有するアルミン酸ナトリウム液体を用いて行われた。析出種子材料は、約0.1 μ のメジアン粒径を有するジブサイトとベアライト粒子との混合物であり、各試験で1g/lの種子が導入された。これらの試験で用いられた α -

アルミナ促進剤の量は、0~5重量%（析出生成物のAl₂O₃含有量に基づく）の範囲で変化させた。 α -アルミナ促進剤は例2の場合と同じ粒径分布をもち、それは順次、析出の開始時に40%、4時間後に40%、24時間後に20%として増加させて導入した。析出後、ジブサイト粒子を浮遊し、洗浄し、乾燥した。これらの試験で洗浄は例1及び例2の場合ほど完全ではなく、従って残留Na₂O含有量はそれらの例の場合より幾分か高かった。例3の析出生成物は、0.5~1.0 μ のジブサイト結晶の凝集物であった。

各生成物を1100~1250℃で2時間焼し、表面積及び α -アルミナ含有量を各試験条件に対して決定した。これらのデータを表1に示す。

表1

ジブサイト/ α -アルミナ促進剤の生成物の性質

添加 α -アルミナ促進剤 [重量%]	Na ₂ O [重量%]	乾燥後の性質（乾燥した生成物を2時間焼した後の）									
		比表面積 (m^2/g)					α -アルミナ含有量 (重量%)				
		1100℃	1150℃	1200℃	1250℃	1300℃	1100℃	1150℃	1200℃	1250℃	
0	0.14	22	20	13	7	5	36	64	91	91	
0.01	0.13	14	10	8	7	78	30	94	96	96	
0.05	0.10	13	10	5	7	90	33	94	95	95	
0.10	0.21	13	11	10	8	88	31	91	94	94	
1.00	0.21	11	11	6	7	94	35	97	96	96	
5.00	0.34	14	13	10	7	87	83	88	83	83	

注：析出物のAl₂O₃含有量に基づく。

これらの試料中の残留Na₂O含有量のために、90重量%より高い α -アルミナを持つものは完全に転化されているものと考えられる。促進剤を添加しないと、 α -アルミナへ完全に転化させるためには1250℃の乾燥温度が必要であった。この温度は、恐らく α -アルミナへの転移を遅らせることが知られているNa₂Oの含有量が高いために、例1の試験では必要であることが判明した温度よりも高い温度である。

0.01重量%程度の僅かな促進剤が存在していても、 α -転移温度はかなり低下した。データは、一層低い温度での乾燥により、大きな表面積（一層微細な結晶粒径）の生成物が得られたことも示している。第3図及び第4図は、例1の場合と同じ条件で1~4時間乾式粉砕した後のこれら材料の膜つかけについての粒径データを示している。第3図に示された粒径は、0.05重量%の α -アルミナ促進剤粒子をジブサイト種子材料へ添加することにより析出させたアルミナから得られたものである。第4図の粒径は、1.0重量%の α -アルミナ促進剤粒子をジブサイト種子材料へ添加することにより析出させたアルミナについて得られたものである。両方の場合とも、析出物を1125℃で乾燥した。促進剤添加後に乾燥した試料は極めて粉砕し易く、沈降計による検出範囲（0.2 μ ）より小さいメジアン粒径が得られた。これらの試料も1 μ より大きい平均粒径を持つ材料は殆ど又は全く含んでいなかった。

特表平4-500947(6)

第5図は1250℃で焼した促進剤無添加試料についての同様なデーターを示している。この材料は例1と比較して非常に粉砕し易いが、促進剤添加試料の細かさには達していなかった。

例4

この例は、促進剤を含むジブサイトのか焼により製造された粉末が高アルミナセラミックスのための優れた原料になることを示す。残留 Na_2O の影響を少なくするために、例3に記載したジブサイト試料の炭化を425℃で加熱することにより熱分解し、次にpH5~6の無水酢酸で浸出してそれらの Na_2O 含有量を低下した。これらの材料を1125℃で2時間か焼し、水で浸出した。乾燥後、 Na_2O 含有量は全ての試料について0.01重量%より小さいことが判明した。

次に試料を4時間粉砕し、二重ピストン成形型で5000 psiの圧力で0.25inの厚さを有する直径1inのペレットへプレスし、1400℃で1時間焼結した。焼結後、これらの試料の高密度は、促進剤5.0、0.2、及び0.01重量%の水準について夫々理論密度(3.99g/cc)の97.5、96.5、及び95.2%であることが判明した。促進剤無添加アルミナについては、匹敵する密度を得るためにはもっと高く、100℃の差より高い焼結温度が必要であろう。促進剤無添加 α -アルミナの一つの例は、アメリカのアルミナ社から商標名A-16SGとして入手することができる。焼結温度が低いために、これらの試料のメジアン焼成粒

径はわずか約1 μ であった。機械的強度及び表面仕上げを改善するためには、アルミナセラミックスの密度が高いことと粒径が小さいことの両方をもつことが非常に望ましい。

例5

この例はフッ化アルミニウム酸化物と一緒に促進剤無添加ジブサイト粒子をか焼することの効果を示す。

アメリカのアルミナ社から商標名ハイドラル710として販売されている商業的ジブサイトは、約1 μ の平均粒径を有する。そのジブサイトを静置炉中で0.25重量%のフッ化アルミニウムと共に1300℃でか焼した。得られた生成物は、約3 μ の平均結晶子粒径を有する α -アルミナ粒子からなっていた。

例6

アメリカのアルミナ社から商標名ハイドラル105として販売されている市販のジブサイトを用いて例5を繰り返した。このジブサイトは約0.5 μ の平均粒径を持っていた。得られた α -アルミナ生成物は、約4.5 μ の平均結晶子粒径を持っていた。

例5及び6で得られた結晶子の大きさは、酸化物を入れてか焼することにより製造された市販の α -アルミナに典型的なものである。

例7

約0.8 μ の平均粒径を有するジブサイト材料を、 α -アルミナ促進剤粒子を入れたアルミン酸ナトリウム液体か

ら析出により製造した。促進剤粒子は約0.3 μ のメジアン粒径を持ち、析出した試料の1.5重量%(Al_2O_3 基準)の量になる。

析出した促進剤添加ジブサイトを乾燥し、次に静置炉中で0.25重量%の添加フッ化アルミニウムと共に1300℃でか焼した。得られた板状子は約1 μ の平均粒径(最大幅)を持っていた。板状子は丸い角を持つ明確な形をした板状の外観を持っていた。

例8

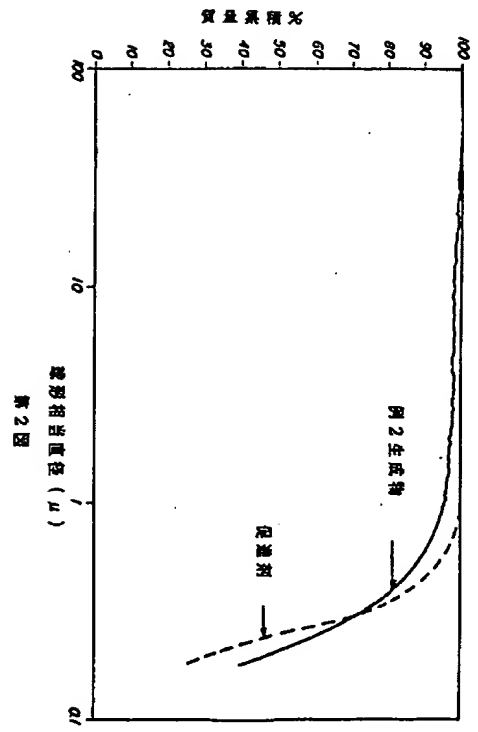
例7の促進剤添加ジブサイトを乾燥し、1200~1250℃の高温末端温度を有するガス焼成ロータリーキルン中で0.25重量%の添加フッ化アルミニウム酸化物と共にか焼した。得られた板状子は1 μ より小さい平均粒径(最大幅)を持っていた。10,300の倍率でとった例7の電子顕微鏡写真で示されているように、得られた α -アルミナ板状子は、明確な輪郭を持つ板状結晶として1 μ より小さいメジアン粒径を持っていた。板状子は約4の平均縦横比を持っていた。ここで用いられる用語「縦横比」とは、粒子の最大幅をその最小幅(厚さ)で割ったものとして定義される。本発明の方法により製造された板状子の縦横比は、一般に約2~5、好ましくは約3~5である。

例9

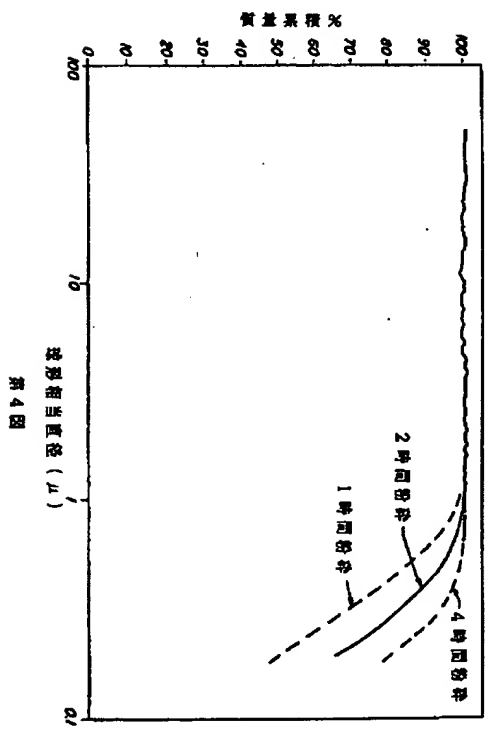
か焼工程で酸化物を添加せずに例8を繰り返した。得られた生成物は、例7の明確な輪郭を持つ板状の外観を

欠いた非常に微細な結晶生成物であることが、例8と同様にして15,300の倍率で示されている。

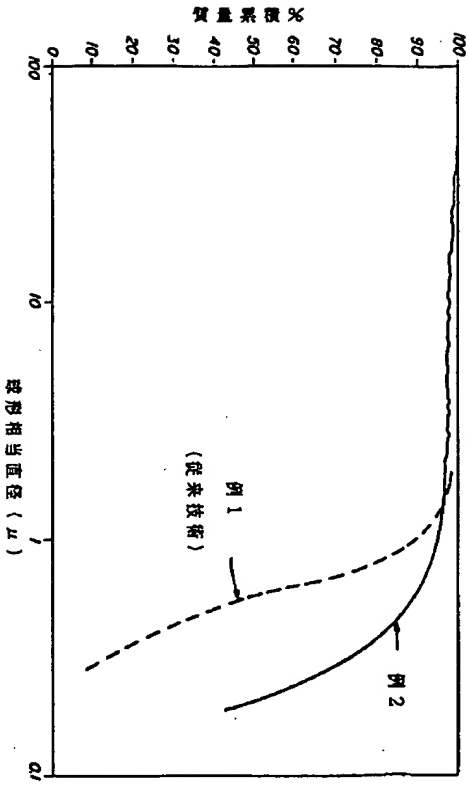
本発明を好ましい態様に関連して記述してきたが、請求の範囲は本発明の本質内に入る全ての態様を包含するものである。



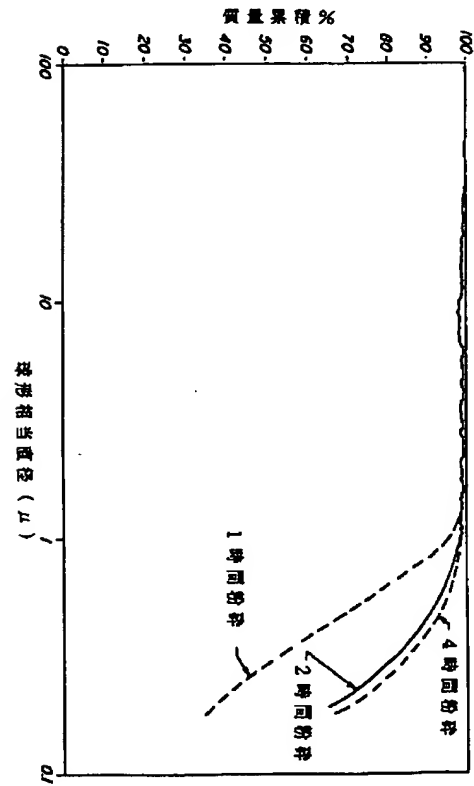
第2图



第4图

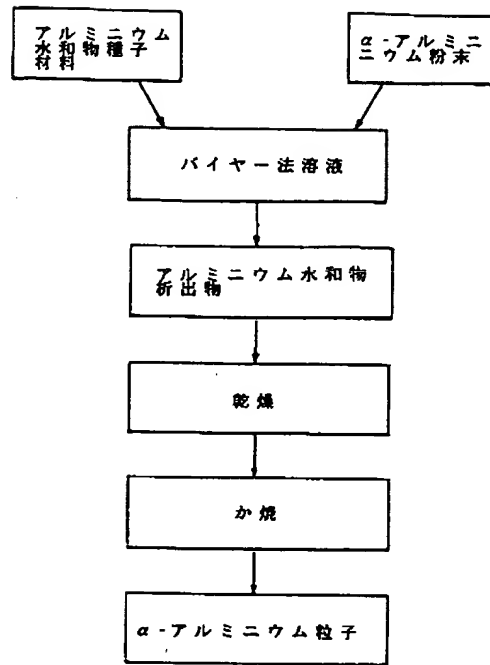


第1图

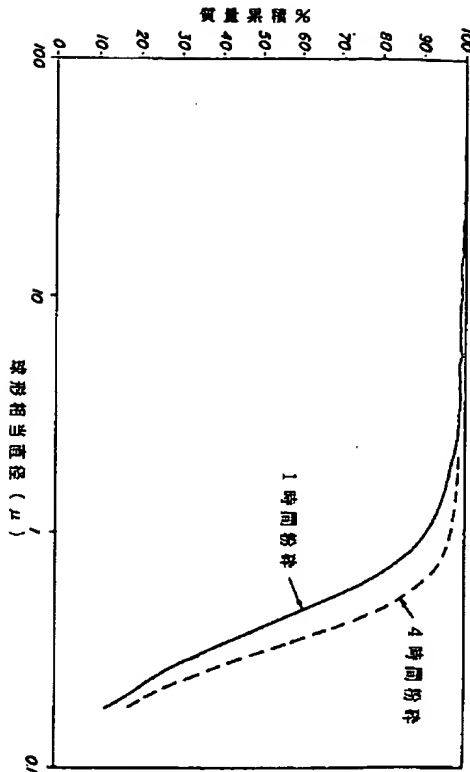


第3图

第6図



第5図
(従来技術)



第7図



第8図

国際調査報告

PCIBS 89/02559

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IN terms of classification symbols, codes and numbers	
IPC: B27K 1/00, 7/18, 7/21, 2013 35/10; B01J 20/00 U.S. CL. 423/127, 135, 625, 628, 501/153; 502/415	
2. CILDS SEARCHED	
Classification System	Classification System
U.S.	423/127, 135, 625, 628; 501/153; 502/415
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Reference to Class No.
A Journal of the American Ceramic Society, Vol. 68(9), September 1985, Yoshiko Suwa, "Lowering Crystallization Temperatures by Seeding in Structurally Biphase Al ₂ O ₃ -NaPO ₃ Xerogels" pages 238-239.	1-20
A Journal of the American Ceramic Society, Vol. 68(9), September 1985, Masato Kamegai et al., "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α-Alumina Seeding" pages 500-503.	1-20
A Lushky, "Experience with Operation of the Alcoa Fluid Flash Calciner", 1980, pp 69-79	1-20
A Oxides and Hydroxides of Aluminum Alcoa Technical Paper No. 19, Revised, Karl Wefers et al 1987 pages 36-39.	1-20
A Chemical Week 36, June 1977 "Conoco's Shift to water upgrades outputs", pages 39-36.	1-20
4. ESTIMATION	
Date of Estimation of the International Search	Date of Search of the International Search Report
22 December 1989	06 FEB 1990
International Searching Authority	Searcher's Name
ISA/US	Paul J. Harwig

FORM 8-7-6-2-5-9

H DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE PREVIOUS SHEET)		
Category	Content of Document, with abstract, when appropriate, of the relevant abstract	Subject to Check No.
A	The Aluminum Industry, Edwards et al. McGraw-Hill Book Company N.Y. 1930 pages 154-167.	1-20
A	US.A. 4,666,667 (Chentriaux et al) 19 May 1987. see the claims	1-20
A	US.A. 4,657,754 (Hauer et al) 14 April 1987. see columns 1 and 2	1-20
A	US.A. 4,399,581 (Hirsch et al) 17 June 1986. see the claims	1-20
A	US.A. 4,595,665 (Takeyama et al) 17 June 1986. see the claims	1-20
A	US.A. 4,585,645 (Suzuchi) 29 April 1986. see the claims	1-20
A	US.A. 4,566,527 (Anjier et al) 04 February 1986. see the claims	1-20
A	US.A. 4,171,116 (Wasserman et al) 20 November 1979. see the claims	1-20
A	US.A. 4,051,222 (Geyzel) 27 September 1977. see the claims	1-20
A	US.A. 4,019,614 (Esper et al) 26 April 1977. see the claims	1-20
A	US.A. 3,699,368 (Frick et al) 12 August 1975. see the claims	1-20
A	EP.A. 0168606 21 Jan. 1985. see abstract	1-20

Form 8-7-6-2-5-9 (Rev. 7-6-75)